



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 21 465 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
A 01 N 33/12
A 01 N 47/44
C 02 F 1/50

⑲ Aktenzeichen: 198 21 465.0
⑳ Anmeldetag: 13. 5. 98
㉑ Offenlegungstag: 18. 11. 99

DE 198 21 465 A 1

⑦① Anmelder:
ASTRA Futtermittel Handels-GmbH, 49082
Osnabrück, DE

⑦④ Vertreter:
Busse & Busse Patentanwälte, 49084 Osnabrück

⑦② Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP 03 71 308 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Mittel zur Verhinderung des Wachstums von Algen und Pilzen

⑤⑦ Mittel zur Verhinderung des Wachstums von Algen und Pilzen in Wasserbehältern oder Gewässern für die Haltung oder Aufbewahrung von aquatischen oder amphibischen Tieren, das als wirksamen Bestandteil ein kationisches Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 3000 Dalton enthält. Das Mittel ist geeignet, Algen- und Pilzwachstum im Wasser zu verhindern, ohne darin lebende aquatische oder amphibische Tiere zu schädigen.

DE 198 21 465 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Verhinderung des Wachstums von Algen und Pilzen in Wasserbehältern oder Gewässern für die Haltung oder Aufbewahrung von aquatischen oder amphibischen Tieren.

5 Derartige Mittel werden benötigt, da bei der Haltung von aquatischen oder amphibischen Tieren, insbesondere in Gefangenschaft, häufig in dem Wasser, in dem die Tiere leben, unerwünschtes Algenwachstum auftritt. Die Algen färben das Wasser und die Behälterränder grün oder sie schwimmen als sogenannte Entengrütze auf der Wasseroberfläche. Dies ist nicht nur unästhetisch, sondern auch schädlich, da abgestorbene Algen zum Boden sinken und dann durch Bakterien zersetzt werden, die dem Wasser Sauerstoff entziehen. Der Sauerstoffbedarf dieser Bakterien kann so groß sein, daß die

10 aquatischen oder amphibischen Tiere, die in diesem Wasser gehalten werden, beispielsweise Fische, Kaulquappen, Muscheln oder Kopffüßler, stark geschädigt werden oder sogar sterben.
Die bekannten Mittel zur Verhinderung des Wachstums von Algen und Pilzen in Wasserbehältern oder Gewässern für die Haltung oder Aufbewahrung von aquatischen oder amphibischen Tieren enthalten Menuron, Monolinuron oder Glyphosat als wirksame Bestandteile. Früher wurde auch Athrazin eingesetzt, das jedoch seit einigen Jahren verboten ist. 15 Alle diese Mittel werden vom Tierkörper aufgenommen, weshalb nachgewiesen werden muß, daß sie für die aquatischen oder amphibischen Organismen unschädlich sind. Üblicherweise werden diese Mittel aber nur auf eine akute Toxizität gegenüber Fischen geprüft, da die Überprüfung einer chronischen Toxizität in den meisten Fällen kaum durchführbar ist. Bei der Verwendung von Mitteln zur Verhinderung von Algen- oder Pilzwachstum in Wasserbehältern oder Gewässern, in denen aquatische oder amphibische Tiere leben, beispielsweise in Aquarien oder Terrarien, ist es aber wesentlich, eine 20 chronische Toxizität dieser Mittel ausschließen zu können, da die betreffenden Tiere durch den vielfach geringen Wasseraustausch in derartigen Behältern sehr lange mit dem Wirkstoff in Kontakt kommen.

Die Erfindung befaßt sich daher mit dem Problem, ein gattungsgemäßes Mittel zur Verhinderung des Algen- und Pilzwachstums anzugeben, das dauerhaft eingesetzt werden kann, ohne in den Wasserbehältern oder Gewässern, in denen das Mittel zum Einsatz kommt, lebende Fische, Amphibien oder andere aquatische Tiere zu schädigen.

25 Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch ein Mittel mit dem Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Zwar wurde es bereits vorgeschlagen, kationische Wirkstoffe als Algizide für Schwimmbäder zu verwenden, eine Verwendung in Wasserbehältern oder Gewässern, in denen aquatische oder amphibische Tiere leben, schien jedoch bisher ausgeschlossen. In der EP 0 371 308 B1 werden Ionene, d. h. polymere quaternäre Ammoniumverbindungen, für die Algenbekämpfung in Schwimmbädern vorgeschlagen. Für den gleichen Zweck ist die Verwendung von polymeren Guanidiniumverbindungen, die unter den Namen Vantocil IB oder Lonzacab GA vertrieben werden, bekannt. Diese oberflächenaktiven Stoffen sind so groß, daß sie die Hautbarriere von Menschen nicht durchdringen können. Eine Schleimhautreizung ist beim Menschen nur schlecht feststellbar, da beim Baden empfindliche Schleimhäute nur kurzzeitig mit diesen Stoffen in Berührung kommen.

Ebenso ist zur Algenabtötung die Verwendung von kationischen Tensiden, wie z. B. Benzalkoniumchlorid, Chlorhexidin oder Didecyldimethylammoniumchlorid bekannt. Diese monomolekularen kationischen Tenside können jedoch schleimhautreizend oder ätzend sein. Fische reagieren sehr empfindlich auf die Anwesenheit von Tensiden im Wasser und ersticken bereits bei sehr geringen Konzentrationen von z. B. Natriumlaurylsulfat. Dies liegt an der Empfindlichkeit der für den Sauerstoffaustausch zwischen Tier und Wasser verantwortlichen Kiemen, deren Membranen durch diese Stoffe zerstört werden können.

40 In der DE 196 46 726.8 wird beschrieben, daß die oben erwähnten Ionene als Konservierungsmittel in Kosmetika und topischen Desinfektionsmitteln geeignet sind. Auch Benzalkoniumchlorid und andere monomere quaternäre Ammoniumverbindungen können in Kosmetika verwendet werden. Fische oder Muscheln werden durch diese Stoffe aber bereits in geringen Konzentrationen irreversibel geschädigt. So liegen z. B. die algiziden Konzentrationen von Benzalkoniumchlorid und Didecyldimethylammoniumchlorid im Bereich des no effect levels für Fische oder Muscheln (= Konzentration, bei der keine akute Toxizität auftritt) oder sogar darüber. Der adi-Wert (all day intake), d. h. die Konzentration, die selbst bei langfristigem Einsatz keine Schädigung hervorruft, ist jedoch um das 100- bis 1000-fache geringer als der no effect level. Eine Verwendung dieser Stoffe als Algizid in einem Fischteich oder einem Teich, in dem Froschleichen oder Kaulquappen leben, einem Terrarium oder einem Aquarium ist deshalb ausgeschlossen.

Es ist daher erstaunlich und selbst für den Fachmann völlig überraschend, daß die Möglichkeit besteht, mit kationischen Polymeren von einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 3000 Dalton Algenwachstum in Teichen oder Aquarien abzutöten, ohne darin lebende Fische, Amphibien oder andere aquatische Tiere zu schädigen.

Obschon bereits kationische Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 Dalton als wirksame Bestandteile des erfindungsgemäßen Mittels zur Verhinderung von Algen- und Pilzwachstum geeignet sind, verbessern sich die Eigenschaften eines solchen Mittels, wenn das mittlere Molekulargewicht des kationischen Polymers auf über 10000 Dalton, besonders bevorzugt auf über 40000 Dalton angehoben wird. Eine Obergrenze des mittleren Molekulargewichtes ist nicht festgelegt; bei einem mittleren Molekulargewicht von über 200000 Dalton wird das Mittel jedoch schlechter zu dosieren und unpraktisch zu handhaben, da sich derart hochmolekulare Polymere in Wasser nur schlecht und langsam verdünnen lassen.

Vorzugsweise sind die kationischen Ladungen des Polymers an Stickstoffatome gebunden, die in regelmäßigen Abständen in die Molekülkette eingehaut sind. Dabei können die Abstände zwischen den Stickstoffatomen zwischen einem und zwanzig Atomen schwanken; bevorzugt sind Abstände von einem bis zwölf Atome, besonders bevorzugt sind Abstände von fünf bis zwölf Atomen. Dabei sind Polymere vorzuziehen, die zwischen den Stickstoffatomen nur Kohlenstoffatome haben.

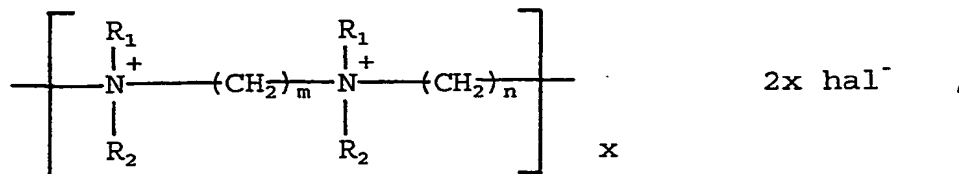
65 Zwischen den Stickstoffatomen der Polymerkette und an deren Seitenketten können dabei Doppelbindungen auftreten, die auch konjugiert sein können. Die positiven Ladungen an den Stickstoffatomen können durch eine echte Quarternisierung der Stickstoffatome im Herstellungsprozeß der Polymere oder durch eine Salzbildungsreaktion zwischen einer Säure und tertiären Aminstickstoffen oder zwischen einer Säure und Guanidinstickstoffen erzeugt worden sein. Bevorzugt werden Polymere, bei denen die Stickstoffatome Guanidinstickstoffe oder quaternisierte Stickstoffe sind. Besonders

bevorzugt werden Polymere, bei denen die Stickstoffatome der Molekülkette quaternisiert sind, insbesondere durch Chloridionen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften oder Akzeptanz noch weitere Stoffe, wie z. B. Farbstoffe, Parfümöle, Puffersubstanzen, Salze, Putterstoffe oder Lösungsvermittler enthalten. Selbstverständlich dürfen diese nicht notwendigen Zusatzstoffe für Fische oder andere aquatische Lebewesen oder Amphibien nicht toxisch sein.

In der folgenden Tabelle werden vier Rezepturen des erfindungsgemäßen Mittels als Beispiele angegeben.

Dabei bezeichnet Ionen 6/6 Ionene folgender Strukturformel.



worin $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ und

$m = n = 6$ ist.

Mit Biguanid ist ein Poly(hexamethylenbiguanid)hydrochlorid, d. h. $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO})_n$ mit $n = 4$ bis 6, bezeichnet.

Sämtliche in der Tabelle angegebenen Zahlenwerte sind Gewichts-%-Angaben, wobei die angegebenen Zutaten auf 100% mit Wasser aufgefüllt werden.

Beispiel	1	2	3	4
Ionen 6/6	4,00	6,00		
Biguanid			4,00	6,00
Farbstoff E 132	0,00001	0,000001	0,000001	0,000001
Na-zitrat	2,5	2,5	2,5	2,5
Xanthan Gum	1,00	1,00	1,00	1,00
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Die algizide Dosierung der Mittel liegt bei 0,004% bis 0,006%. Die notwendige Dosierung, um ein Algenwachstum zu verhindern, liegt deutlich tiefer. Die oben aufgeführten Beispiele haben eine rechnerische Toxizität gegenüber Fischen von ca. 1000 ppm. Versuche mit einer algiziden Dosierung von 0,006% der Beispielprezepturen 1 und 2 haben gezeigt, daß bei einer Wirkstoffkonzentration von 2,4 oder 3,6 ppm im Aquariumwasser Fische keinen Schaden nehmen.

Patentansprüche

1. Mittel zur Verhinderung des Wachstums von Algen und Pilzen in Wasserbehältern oder Gewässern für die Haltung oder Aufbewahrung von aquatischen oder amphibischen Tieren, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein kationisches Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 3000 Dalton als wirksamen Bestandteil enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des kationischen Polymers mindestens 40000 Dalton beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem kationischen Polymer noch für eine Behandlung von aquatischen oder amphibischen Tieren übliche Stoffe enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer aus einer unverzweigten Molekülkette besteht, die in regelmäßigen Abständen Stickstoffatome enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstände zwischen den Stickstoffatomen ein bis zwölf Atome betragen.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstände zwischen den Stickstoffatomen sechs bis zwölf Atome betragen.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstände zwischen den Stickstoffatomen sechs Atome betragen.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenabschnitte zwischen den Stickstoffatomen aus Kohlenstoffatomen bestehen.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffatome durch ein Gegenion quaternisiert sind.

DE 198 21 465 A 1

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenionen für die quaternisierten Stickstoff-Atome aus der Gruppe der Halogene sind.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenionen Chloridionen sind.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß an die Stickstoffatome je zwei kurz-kettige, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit ein bis vier Kohlenstoffatomen gebunden sind.

13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in einer Dosierung, daß das kationische Polymer in dem der Haltung oder Aufbewahrung der aquatischen oder amphibischen Tiere dienenden Wasser eine Konzentration von 0,01 bis 100 ppm aufweist.